

# Aplicación del sistema GEOBAS al análisis estadístico de Elementos de las Tierras Raras en Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica

F. Velasco<sup>1</sup> y S.P. Verma<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Facultad de Ciencias de la Tierra, Universidad Autónoma de Nuevo León, Linares, México.*

<sup>2</sup> *Depto. de Geotermia, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, México.*

Recibido: 2 de octubre, 1991; aceptado: 6 de mayo, 1992.

## RESUMEN

Se presenta brevemente el avance en la construcción del sistema de compilación y análisis estadístico GEOBAS para Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica. GEOBAS está siendo elaborado en el sistema dBASE IV para PC y es aplicado al análisis estadístico de los Elementos de las Tierras Raras. El sistema GEOBAS es aplicado como ejemplo, a cinco muestras del U.S. Geological Survey: basaltos BCR-1, BHVO-1 y BIR-1, cuarzo-latita QLO-1 y lutita SCo-1. Los resultados de media que genera el sistema GEOBAS son en general comparables a los que reporta la literatura, con diferencias menores al 10%. Cuando la cantidad de datos compilados de un elemento es muy baja (<10), las diferencias entre las medias que reporta la literatura y las generadas por GEOBAS pueden alcanzar hasta un 19%. En estos casos, se recomienda el uso de la mediana como estimador de tendencia central más confiable que la media.

**PALABRAS CLAVE:** Calibración, Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica, análisis estadístico, elementos de las Tierras Raras.

## ABSTRACT

This is a progress report on GEOBAS, a compilation and statistical analysis system for International Geochemical Reference Samples. GEOBAS is written in dBASE IV and is applied to statistical analysis of Rare Earth Elements. As an example, GEOBAS is applied to five samples from the U.S. Geological Survey: basalts BCR-1, BHVO-1 and BIR-1, quartz latite QLO-1 and Cody shale SCo-1. The means generated by GEOBAS agree within 10% with the published values. When the compiled data for a sample are less than 10, however, the differences between the published means and the means generated with GEOBAS may reach as high as 19%. In this case, the median is a more reliable estimator than the mean.

**KEY WORDS:** Calibration, International Geochemical Reference Samples, statistical analysis, Rare Earth Elements.

## INTRODUCCION

El desarrollo de técnicas analíticas para la cuantificación de los elementos de las Tierras Raras (REE, Rare Earth Elements) en rocas y minerales, a niveles de concentración bajos (ppm o aún ppb), se ha incrementado sustancialmente. Esto es debido a la gran utilidad que presenta el grupo REE en estudios petrogenéticos, cosmológicos y ambientales (Henderson, 1983; Yoshida y Haraguchi, 1984).

Entre las técnicas más comúnmente utilizadas para el análisis del grupo REE en materiales geológicos (Verma, 1989) se encuentran el análisis por activación de neutrones (NAA, Neutron Activation Analysis), la espectrometría de masas con dilución isotópica (MSID, Mass Spectrometric Isotope Dilution), la espectrometría de emisión atómica acoplada a una fuente de plasma (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), la espectrometría de masas acoplada a una fuente de plasma (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) y el análisis por fluorescencia de rayos X (XRFS, X-Ray

Fluorescence Spectrometry). El costo en equipo y mantenimiento de estos métodos es bastante alto en general, por lo cual es necesaria la implementación de técnicas menos costosas e igualmente sensitivas, precisas y exactas.

Verma (1991a,b) ha desarrollado un método de análisis de REE en materiales geológicos por cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC, High Performance Liquid Chromatography), obteniendo resultados comparables a los determinados por otras técnicas que requieren una inversión económica más alta. Actualmente, los autores están desarrollando un sistema de HPLC (donado por la Fundación Alexander von Humboldt, República Federal de Alemania) para el análisis de REE en rocas y minerales, según la secuencia analítica propuesta por Verma (1991b).

Una parte esencial para la calibración del sistema HPLC (y de cualquier metodología analítica aplicable a materiales geológicos) es el análisis de muestras internacionales de referencia geoquímica (IGRS, International Geochemical

Reference Samples), en donde los resultados obtenidos en el sistema a ser calibrado son comparados con los cuantificados por la misma metodología o una diferente y que están reportados en la literatura (Abbey 1977, 1992; Kane, 1991).

La literatura que trata sobre los contenidos de REE en IGRS se puede clasificar, de un modo general, en dos tipos: (1) artículos que reportan análisis en laboratorio y (2) artículos que reportan análisis estadístico de los resultados analíticos. Sin embargo, la mayoría de los trabajos de compilación estadística sólo reportan los valores de media obtenida (por elemento) para cada IGRS compilado, sin tomar en cuenta el número de datos utilizados en la compilación, el cálculo de desviación estándar y el método utilizado para eliminar datos desviados. Esto dificulta la evaluación de nuevos resultados (p. ej., Verma *et al.*, 1991, 1992, 1993).

Por las razones expuestas, se ha iniciado la elaboración del sistema de compilación y análisis estadístico GEOBAS para IGRS (Velasco y Verma, 1991). El presente trabajo tiene por objeto reportar los resultados de compilación de REE en algunos IGRS, obtenidos por el sistema GEOBAS.

### DESCRIPCION DEL SISTEMA GEOBAS

GEOBAS está escrito en el programa dBASE IV para PC. Se encuentra organizado en dos secciones: el Catálogo IGRS.CAT y el programa de análisis estadístico STAT.PRГ, tal como se muestra en la Figura 1.

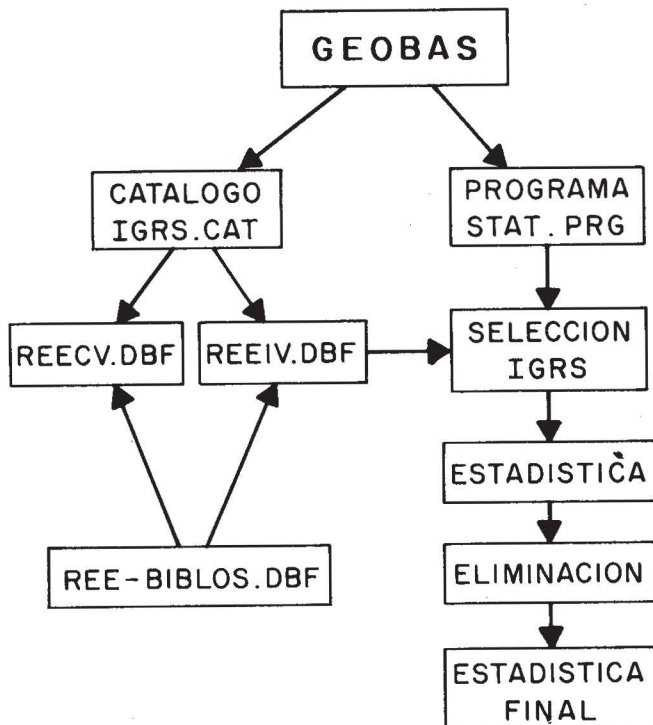


Fig. 1. Estructura del sistema GEOBAS

### Catálogo IGRS.CAT

El catálogo IGRS.CAT está formado por dos bases de datos: REEIV.DBF y REECV.DBF. En la base de datos REEIV.DBF se encuentran almacenados datos de contenidos de REE para más de cincuenta IGRS obtenidos en el laboratorio por diferentes metodologías analíticas. La base REECV.DBF contiene datos de contenidos de REE para más de cincuenta IGRS, que son productos de una compilación estadística. La estructura de las bases de datos REEIV.DBF y REECV.DBF se muestra en la Figura 2.

Con el fin de alimentar las bases de datos del catálogo IGRS.CAT, se ha realizado una revisión bibliográfica exhaustiva de los contenidos de REE en IGRS durante el período 1960-1990, creándose la base de datos bibliográficos REE-BIBLOS.DBF. Las fuentes bibliográficas de esta revisión son bastante diversas, siendo la revista *Geostandards Newsletter* la principal. Esta revista y *Analytical Chemistry* han sido revisadas totalmente, mientras que para otras fuentes (p. ej., *Chemical Geology*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *Journal of Geophysical Research*, etc.) la revisión lleva un avance de ~40%.

### Descripción del programa STAT.PRГ.

Utilizando los comandos APPLICATIONS del sistema dBASE IV, se encuentra en elaboración el programa de análisis estadístico STAT.PRГ aplicable a la información de la base de datos REEIV.DBF (ver Figura 1).

El programa STAT.PRГ está dividido en 3 secciones:

**Sección 1:** Selección de un IGRS de la base REEIV.DBF, desplegando los datos de REE Ligeros (La, Ce, Pr y Nd), REE Medianos (Sm, Eu, Gd, Tb y Dy), REE Pesados (Ho, Er, Tm, Yb y Lu) y una clave para la secuencia analítica utilizada para su determinación (TECHNIQUE). Esta clave es asignada siguiendo la metodología propuesta por Govindaraju y Roelandts (1988).

**Sección 2:** Análisis estadístico inicial, en el cual se realiza un conteo de datos existentes por elemento (N<sub>La</sub>,...N<sub>Lu</sub>), el cálculo de valor de la media por elemento (X<sub>La</sub>,...X<sub>Lu</sub>) y el cálculo de desviación estándar por elemento (STD<sub>La</sub>,...STD<sub>Lu</sub>). Los valores STD corresponden a  $\sigma_{(n-1)}$ . La información generada puede ser enviada a paquetes de gráficas apropiados para obtener histogramas o curvas de distribución de datos ordenados tipo "S" (Lister, 1982).

**Sección 3:** Análisis estadístico final, en el cual se realiza una eliminación de datos desviados en más de  $\pm 2\sigma$  y un re-cálculo del número de datos, la media y la desviación estándar por elemento. El proceso de eliminación se repetirá hasta que ya no existan valores desviados de la media por  $\pm 2\sigma$ .

## CATALOGO IGRS.CAT

BASES DE DATOS PARA CONTENIDOS DE REE

## 1) REEIV.DBF

TIPO DE DATOS: INDIVIDUALES

INFORMACION: NOMBRE DE LA MUESTRA (SAMPLE)

CONTENIDOS DE REE EN ppm (La, Ce, ... Lu)

TECNICA ANALITICA (TECHNIQUE)

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA (REFERENCE)

## 2) REECV.DBF

TIPO DE DATOS: COMPILACION ESTADISTICA

INFORMACION: NOMBRE DE LA MUESTRA (SAMPLE)

No. DE DATOS POR ELEMENTO (NLa, NCe, ... NLu)

VALOR DE MEDIA POR ELEMENTO (XLa, XCe, ... XLu)

DESVIACION ESTANDAR POR ELEMENTO (STDLa ... STDLu)

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA (REFERENCE)

Fig. 2. Estructura de las bases de datos REEIV.DBF y REECV.DBF que conforman el catálogo IGRS.CAT.

**Comentarios sobre la metodología de eliminación de valores desviados**

La literatura (p. ej. Christie y Alfsen, 1977) señala que la determinación del valor de concentración "más probable" de un componente puede realizarse: (a) asignando a un número pequeño de laboratorios altamente calificados la tarea de dar figuras confiables para concentraciones, o bien, (b) por colección de un gran número de datos provenientes de varios laboratorios, con la exclusión de datos desviados y el cálculo de la media de los valores remanentes. En la mayoría de los casos, estas compilaciones de datos producirán distribuciones continuas de forma aproximadamente gaussiana (Lister, 1982).

La selección de una metodología para la eliminación de valores desviados es un tema de discusión constante por parte de los geoquímicos analíticos, sobre todo si se toma en cuenta que ningún método utilizado es satisfactorio del todo (Lister, 1982). Así, Steele *et al.* (1975) han utilizado como criterio de eliminación el valor  $\pm 3\sigma$ , Stoch *et al.*

(1976), Ando *et al.* (1974) y Ando *et al.* (1989) el valor  $\pm 2\sigma$ , Roche y Govindaraju (1971) el valor  $\pm 1\sigma$ , etc.

En primera instancia, se ha utilizado el criterio de eliminación con base en  $\pm 2\sigma$ , el cual representa un 95% de probabilidad de que en este intervalo se encuentre el valor verdadero. Es importante mencionar además que el método de eliminación que aplica la convención de  $\pm 2\sigma$  se utiliza tradicionalmente, desde hace varias décadas, en manejo de información en geocronología y geología isotópica (Faure, 1986).

Por otra parte, se ha señalado que si el número de datos disponibles es limitado ( $< 10$ ) o si la distribución de los datos no es aproximadamente gaussiana, la mediana es un estimador de tendencia central más confiable que la media (Stoch y Steele, 1978; Abbey, 1977). En este punto, tanto los histogramas y las curvas de distribución de datos ordenados tipo "S" son de gran ayuda para establecer, a *grosso modo*, si las distribuciones presentan un comportamiento aproximadamente gaussiano.

## RESULTADOS

Las Figuras 3a y 3b presentan dos ejemplos de curvas de distribución de datos ordenados tipo "S" para el elemento La en el basalto BCR-1, el IGRS más estudiado a nivel mundial actualmente, debido a que este basalto fue seleccionado como el "estándar" en el estudio de rocas lunares. La Figura 3a se elaboró con todos los datos existentes para este elemento en la base de datos REEIV.DBF, mientras que la Figura 3b se construyó después de realizar la eliminación de datos desviados. En ambas figuras, se reporta el número de datos de compilación (N), la media (X) y el valor doble de la desviación estándar (STD); mientras que en la Figura 3b se añade el valor de la media (X) reportado por Gladney *et al.* (1990). A partir de estas dos curvas, se puede inferir un comportamiento de distribución aproximadamente gaussiano para el La en el basalto BCR-1. Este comportamiento ha sido observado en la mayoría de las distribuciones de REE en IGRS.

Como un ejemplo de aplicación del sistema GEOBAS, las Tablas 1-3 muestran respectivamente la información estadística de REE Ligeros, Medianos y Pesados en IGRS provenientes del U.S. Geological Survey (EEUU). Se han seleccionado los IGRS de los EEUU en función de ser las muestras más ampliamente distribuidas y estudiadas a nivel mundial. Los resultados de compilación estadística del GEOBAS son comparados con lo que reporta la literatura y, en los casos en que se ha considerado necesario, con las medianas (M) que han sido evaluadas con datos remanentes a la eliminación de valores desviados  $\pm 2\sigma$ .

## DISCUSION

### REE ligeros

Como se puede observar en la Tabla 1, los valores de media de REE ligeras en las muestras BCR-1, BHVO-1, QLO-1 y SCo-1 calculada aplicando el sistema GEOBAS difieren en menos del 5% de los reportados con anterioridad por Gladney *et al.* (1990) y por Gladney y Roelandts (1988b). De manera gráfica, este hecho es evidente en las Figuras 4-7. Los porcentajes de desviación estándar en los REE ligeras para GEOBAS y la literatura son de 3-23% y de 1-23% respectivamente. En el caso del Pr en el BHVO-1, QLO-1 y SCo-1, así como del Nd en el SCo-1, y debido a un número muy bajo de datos compilados, se podría utilizar la mediana como estimador más probable de tendencia central. Para Pr en BHVO-1 y QLO-1, además de Nd en SCo-1, los valores son muy similares a los calculados por GEOBAS.

En el caso del basalto BIR-1, las medias calculadas por GEOBAS y la literatura (Gladney y Roelandts, 1988a) presentan variaciones >10% en los elementos La y Pr

(Figura 8). Esto resulta como consecuencia de un número muy bajo de datos compilados, tanto en la literatura como en el sistema GEOBAS. Como consecuencia, los porcentajes de desviación estándar son bastante altos también, 25-57% para GEOBAS y 28-80% para la literatura. En este caso sería recomendable considerar las medianas como estimadores centrales más confiables.

### REE medianos

Las medias que reportan GEOBAS y la literatura para los basaltos BCR-1 y BHVO-1 presentan discrepancias menores al 3%, como se presenta en la Tabla 2 y las Figuras 4-5. Los porcentajes de desviación estándar para esta compilación y la literatura (Gladney *et al.*, 1990; Gladney y Roelandts, 1988b) están dentro de los intervalos 2-12% y 2-10% respectivamente.

Por otro lado, las muestras SCo-1, QLO-1 y BIR-1 presentan mayores variaciones de las medias entre la GEOBAS y la literatura (Gladney y Roelandts, 1988a,b). En el caso del SCo-1 y el QLO-1, éstas pueden ser hasta de ~8% y para el BIR-1 aún mayores de 10%, como se aprecia en las Figuras 6-8. Los porcentajes de desviación estándar para estas muestras varían en los intervalos 0.5-21% y 0.5-14% para GEOBAS y la literatura respectivamente. Las discrepancias existentes son propiciadas en gran parte, y muy en especial para BIR-1, debido a la poca información existente. En estos casos sería recomendable utilizar los valores de mediana en lugar de las medias mientras la compilación de datos va en aumento, tanto en GEOBAS como en otros sistemas de compilación.

### REE pesados

En los basaltos BCR-1 y BHVO-1 (Figuras 4 y 5), las desviaciones de la media calculada por GEOBAS con respecto a la literatura (Gladney *et al.*, 1990; Gladney y Roelandts, 1988b) pueden alcanzar hasta ~6%. Los porcentajes de desviación estándar para estos dos IGRS varían de 4-20% en GEOBAS y de 2-10% en la literatura.

Para las muestras QLO-1, SCo-1 y BIR-1 (Figuras 6-8) algunos valores de media calculados son prácticamente idénticos a los reportados con anterioridad por Gladney y Roelandts (1988b), por ejemplo Er, Tm en QLO-1, Yb, Lu en SCo-1 y Yb en BIR-1, mientras que otros presentan diferencias hasta de ~11% (Ho y Tm en SCo-1 y Ho en BIR-1). Los porcentajes de desviación estándar de la presente compilación son similares a los de la literatura, siendo del orden de 4-25%.

### Consideraciones generales

Los resultados de media obtenidos aplicando el sistema GEOBAS, en muestras con suficientes datos compilados

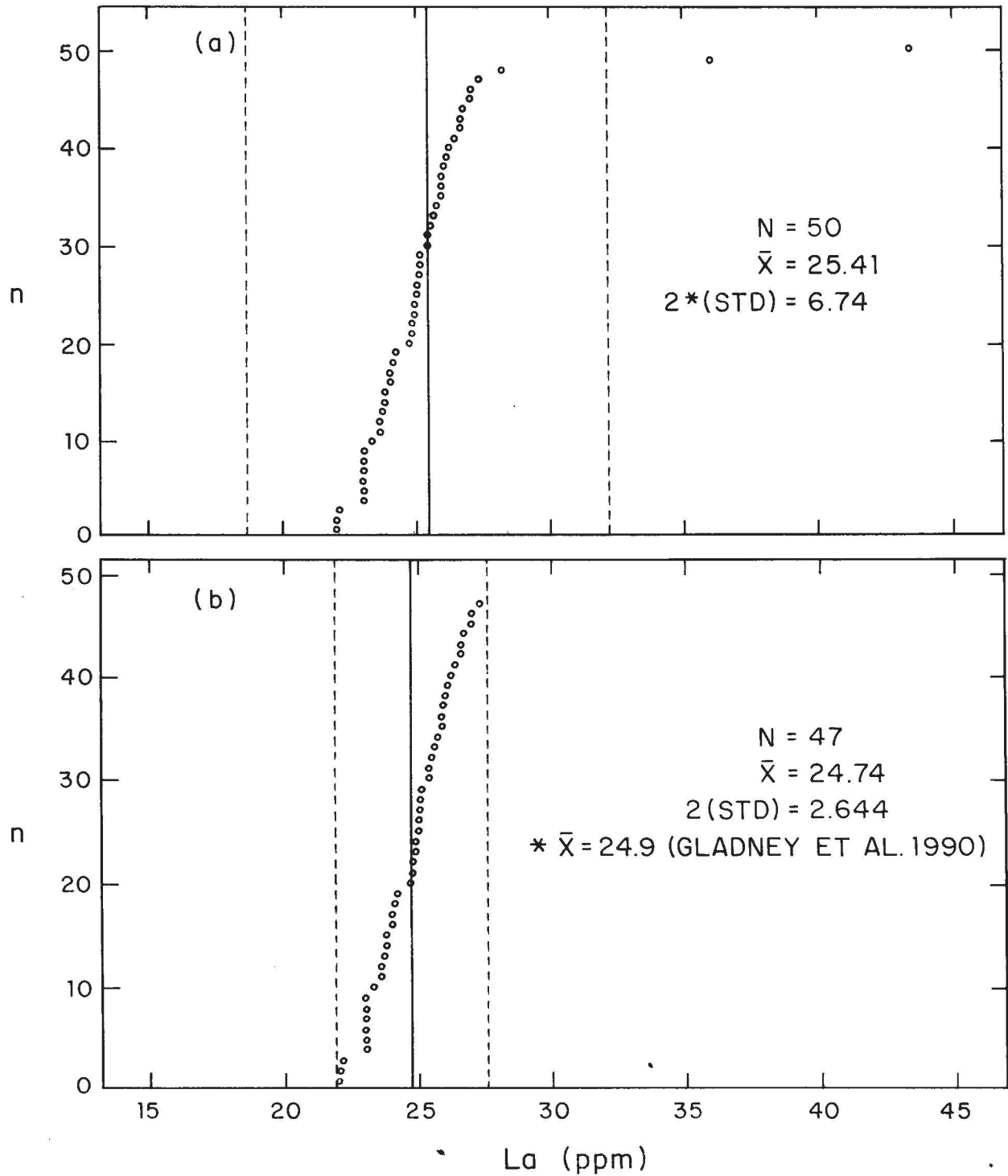


Fig. 3. Curvas de distribución tipo "S" (Concentración vs. Número de orden "n") para Lantano (La) en el basalto BCR-1: (a) análisis estadístico inicial y (b) análisis estadístico final. En ambas gráficas, la línea vertical continua representa el valor de la media ( $\bar{X}$ ) de los datos, mientras que las líneas verticales discontinuas representan  $X+2\sigma$  y  $X-2\sigma$  respectivamente.

Tabla 1

Resultados de compilación estadística para REE ligeras en IGRS del U.S. Geological Survey, EEUU

IGRS	FUENTE	ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS LIGERAS											
		La			Ce			Pr			Nd		
		N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD
BCR-1	GEOBAS 1	47	24.74	1.42	38	52.94	2.17	13	6.65	0.45	27	28.38	0.84
		249	24.90	0.80	266	53.70	0.70	55	6.80	0.50	231	28.80	0.50
BHVO-1	GEOBAS 2 M	23	15.12	0.70	26	38.07	2.57	7	5.41	0.37	20	24.57	1.06
		53	15.80	1.30	56	39.00	4.00	9	5.70	0.40	45	25.20	2.00
								7	5.43				
BIR-1	GEOBAS 3 M	7	0.71	0.18	8	2.38	1.38	4	0.43	0.09	6	2.60	0.36
		18	0.88	0.33	15	2.50	1.10	4	0.50	0.40	12	2.50	0.70
		7	0.60		8	2.10		4	0.40		6	2.55	
QLO-1	GEOBAS 2 M	11	27.15	1.08	13	54.30	4.08	6	6.00	0.38	12	25.49	5.78
		15	27.00	2.00	18	54.00	6.00	6	6.01	0.11	18	26.00	6.00
								6	6.03				
SCo-1	GEOBAS 2 M	10	28.99	0.82	14	60.04	6.33	5	6.44	0.63	9	25.36	1.69
		19	29.50	1.10	22	62.00	6.00	9	6.60	0.90	21	26.00	2.00
								5	6.75		9	25.00	

N = No. de datos compilados

$\bar{X}$  = Media

STD = Desviación Estándar

M = Mediana (ocupando el lugar de  $\bar{X}$ )

Bibliografía: 1: Gladney *et al.* (1990)

2: Gladney y Roelandts (1988b)

3: Gladney y Roelandts (1988a)

Tabla 2

Resultados de compilación estadística para REE medianas en IGRS del U.S. Geological Survey, EEUU

IGRS	FUENTE	ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS MEDIANAS														
		Sm			Eu			Gd			Tb			Dy		
		N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD
BCR-1	GEOBAS 1	39	6.58	0.29	34	1.96	0.03	26	6.60	0.31	30	1.07	0.13	25	6.37	0.37
		264	6.59	0.12	269	1.95	0.04	135	6.68	0.12	175	1.05	0.10	143	6.34	0.13
BHVO-1	GEOBAS 2	28	6.23	0.30	22	2.09	0.07	17	6.42	0.49	19	0.94	0.07	14	5.20	0.26
		53	6.20	0.30	50	2.08	0.08	31	6.40	0.50	35	0.96	0.08	28	5.20	0.30
BIR-1	GEOBAS 3 M	8	1.12	0.04	8	0.52	0.04	8	1.89	0.17	4	0.38	0.05	5	2.72	0.47
		25	1.08	0.09	25	0.54	0.04	14	1.90	0.40	10	0.41	0.05	10	2.40	0.30
		8	1.10		8	0.53		8	1.97		4	0.40		5	2.65	
QLO-1	GEOBAS 2 M	10	4.90	0.16	11	1.34	0.12	9	4.48	0.63	8	0.74	0.10	6	4.03	0.59
		13	4.88	0.16	12	1.43	0.12	15	4.70	0.80	12	0.71	0.07	8	3.80	0.30
								9	4.40		8	0.70		6	3.85	
SCo-1	GEOBAS 2 M	11	5.23	0.32	11	1.13	0.06	10	4.49	0.43	5	0.71	0.05	7	4.23	0.79
		21	5.30	0.30	22	1.19	0.12	19	4.60	0.70	13	0.70	0.06	14	4.20	0.50
											5	0.70		7	4.02	

N = No. de datos compilados

$\bar{X}$  = Media

STD = Desviación Estándar

M = Mediana (ocupando el lugar de  $\bar{X}$ )

Bibliografía: 1: Gladney *et al.* (1990)

2: Gladney y Roelandts (1988b)

3: Gladney y Roelandts (1988a)

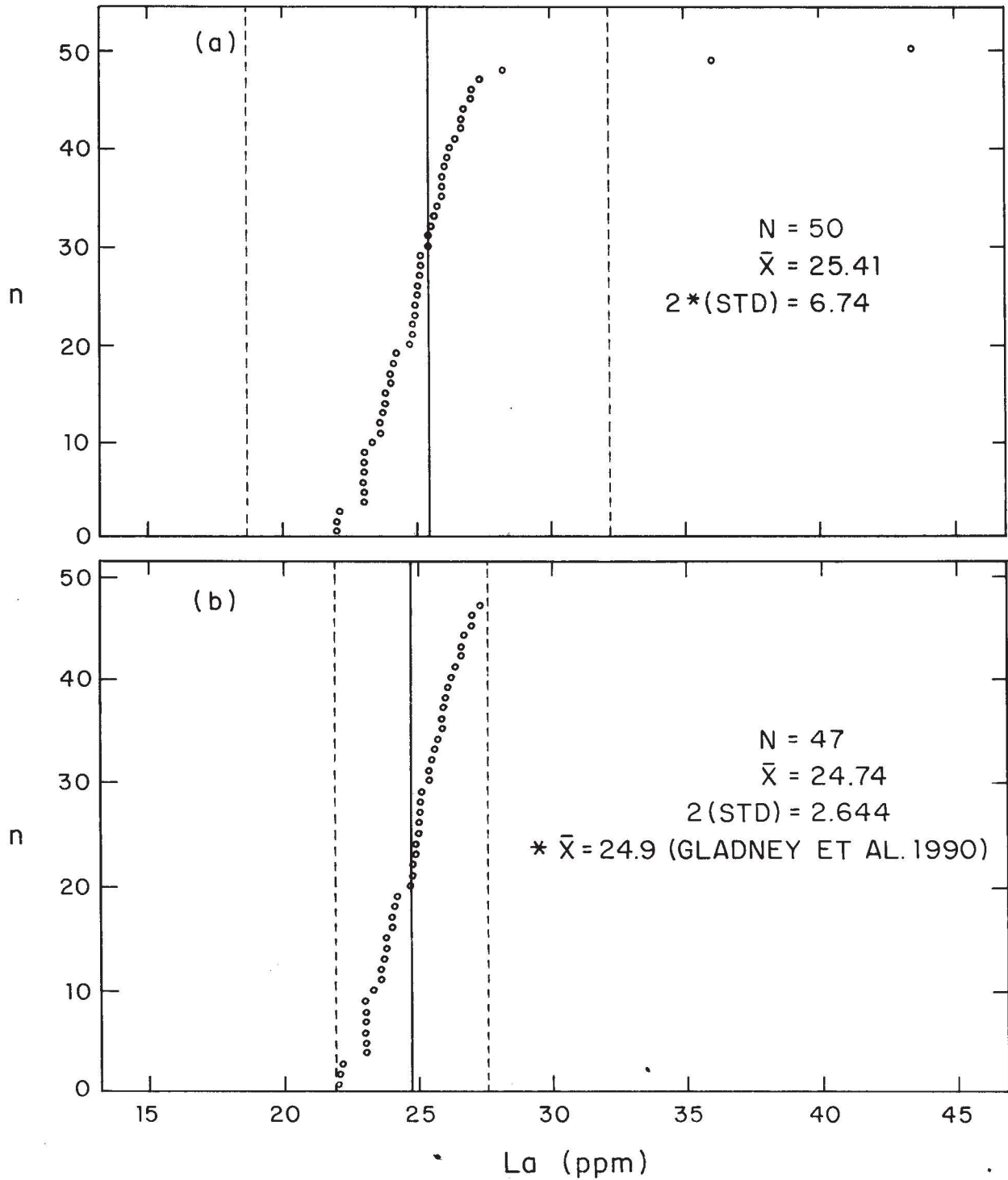


Fig. 3. Curvas de distribución tipo "S" (Concentración vs. Número de orden "n") para Lantano (La) en el basalto BCR-1: (a) análisis estadístico inicial y (b) análisis estadístico final. En ambas gráficas, la línea vertical continua representa el valor de la media ( $\bar{X}$ ) de los datos, mientras que las líneas verticales discontinuas representan  $\bar{X}+2\sigma$  y  $\bar{X}-2\sigma$  respectivamente.

Tabla 1

Resultados de compilación estadística para REE ligeras en IGRS del U.S. Geological Survey, EEUU

IGRS	FUENTE	ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS LIGERAS											
		La			Ce			Pr			Nd		
		N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD
BCR-1	GEOBAS 1	47	24.74	1.42	38	52.94	2.17	13	6.65	0.45	27	28.38	0.84
		249	24.90	0.80	266	53.70	0.70	55	6.80	0.50	231	28.80	0.50
BHVO-1	GEOBAS 2 M	23	15.12	0.70	26	38.07	2.57	7	5.41	0.37	20	24.57	1.06
		53	15.80	1.30	56	39.00	4.00	9	5.70	0.40	45	25.20	2.00
								7	5.43				
BIR-1	GEOBAS 3 M	7	0.71	0.18	8	2.38	1.38	4	0.43	0.09	6	2.60	0.36
		18	0.88	0.33	15	2.50	1.10	4	0.50	0.40	12	2.50	0.70
		7	0.60		8	2.10		4	0.40		6	2.55	
QLO-1	GEOBAS 2 M	11	27.15	1.08	13	54.30	4.08	6	6.00	0.38	12	25.49	5.78
		15	27.00	2.00	18	54.00	6.00	6	6.01	0.11	18	26.00	6.00
								6	6.03				
SCo-1	GEOBAS 2 M	10	28.99	0.82	14	60.04	6.33	5	6.44	0.63	9	25.36	1.69
		19	29.50	1.10	22	62.00	6.00	9	6.60	0.90	21	26.00	2.00
								5	6.75		9	25.00	

N = No. de datos compilados  
 $\bar{X}$  = Media  
 STD = Desviación Estándar  
 M = Mediana (ocupando el lugar de  $\bar{X}$ )

Bibliografía: 1: Gladney *et al.* (1990)  
 2: Gladney y Roelandts (1988b)  
 3: Gladney y Roelandts (1988a)

Tabla 2

Resultados de compilación estadística para REE medianas en IGRS del U.S. Geological Survey, EEUU

IGRS	FUENTE	ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS MEDIANAS														
		Sm			Eu			Gd			Tb			Dy		
		N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD
BCR-1	GEOBAS 1	39	6.58	0.29	34	1.96	0.03	26	6.60	0.31	30	1.07	0.13	25	6.37	0.37
		264	6.59	0.12	269	1.95	0.04	135	6.68	0.12	175	1.05	0.10	143	6.34	0.13
BHVO-1	GEOBAS 2	26	6.23	0.30	22	2.09	0.07	17	6.42	0.49	19	0.94	0.07	14	5.20	0.26
		53	6.20	0.30	50	2.08	0.08	31	6.40	0.50	35	0.96	0.08	28	5.20	0.30
BIR-1	GEOBAS 3 M	8	1.12	0.04	8	0.52	0.04	8	1.89	0.17	4	0.38	0.05	5	2.72	0.47
		25	1.08	0.09	25	0.54	0.04	14	1.90	0.40	10	0.41	0.05	10	2.40	0.30
		8	1.10		8	0.53		8	1.97		4	0.40		5	2.65	
QLO-1	GEOBAS 2 M	10	4.90	0.16	11	1.34	0.12	9	4.48	0.63	8	0.74	0.10	6	4.03	0.59
		13	4.88	0.16	12	1.43	0.12	15	4.70	0.80	12	0.71	0.07	8	3.80	0.30
								9	4.40		8	0.70		6	3.85	
SCo-1	GEOBAS 2 M	11	5.23	0.32	11	1.13	0.06	10	4.49	0.43	5	0.71	0.05	7	4.23	0.79
		21	5.30	0.30	22	1.19	0.12	19	4.60	0.70	13	0.70	0.06	14	4.20	0.50
								5	0.70		5	0.70		7	4.02	

N = No. de datos compilados  
 $\bar{X}$  = Media  
 STD = Desviación Estándar  
 M = Mediana (ocupando el lugar de  $\bar{X}$ )

Bibliografía: 1: Gladney *et al.* (1990)  
 2: Gladney y Roelandts (1988b)  
 3: Gladney y Roelandts (1988a)



Tabla 3

Resultados de compilación estadística para REE pesadas en IGRS  
del U.S. Geological Survey, EEUU

IGRS	FUENTE	ELEMENTOS DE LAS TIERRAS RARAS PESADAS														
		Ho			Er			Tm			Yb			Lu		
		N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD	N	$\bar{X}$	STD
BCR-1	GEOBAS 1	22	1.20	0.15	21	3.56	0.28	21	0.54	0.07	35	3.35	0.13	34	0.52	0.02
		91	1.26	0.12	107	3.63	0.08	73	0.56	0.04	263	3.38	0.07	215	0.51	0.02
BHVO-1	GEOBAS 2 M	10	1.01	0.07	9	2.43	0.30	8	0.34	0.07	22	2.03	0.09	20	0.30	0.03
		16	0.99	0.08	18	2.40	0.20	16	0.33	0.04	57	2.02	0.20	32	0.29	0.02
					9	2.50		8	0.34							
BIR-1	GEOBAS 3 M	4	0.56	0.04	4	1.71	0.16	2	0.26	0.05	5	1.72	0.17	4	0.24	0.01
		6	0.50	0.08	6	1.80	0.30	8	0.27	0.07	22	1.70	0.19	15	0.26	0.04
		4	0.54		4	1.74		2	0.26		5	1.68		4	0.24	
QLO-1	GEOBAS 2 M	5	0.79	0.05	5	2.31	0.14	5	0.37	0.05	10	2.39	0.12	7	0.39	0.03
		6	0.86	0.22	5	2.30	0.10	8	0.37	0.04	19	2.32	0.24	10	0.37	0.04
		5	0.80		5	2.30		5	0.35					7	0.39	
SCo-1	GEOBAS 2 M	4	0.87	0.17	4	2.39	0.37	3	0.47	0.12	10	2.28	0.11	7	0.34	0.04
		8	0.97	0.06	11	2.50	0.40	12	0.42	0.10	21	2.27	0.24	13	0.34	0.03
		4	0.90		4	2.43		3	0.40					7	0.39	

N = No. de datos compilados

 $\bar{X}$  = Media

STD = Desviación Estándar

M = Mediana (ocupando el lugar de  $\bar{X}$ )Bibliografía: 1: Gladney *et al.* (1990)

2: Gladney y Roelandts (1988b)

3: Gladney y Roelandts (1988a)

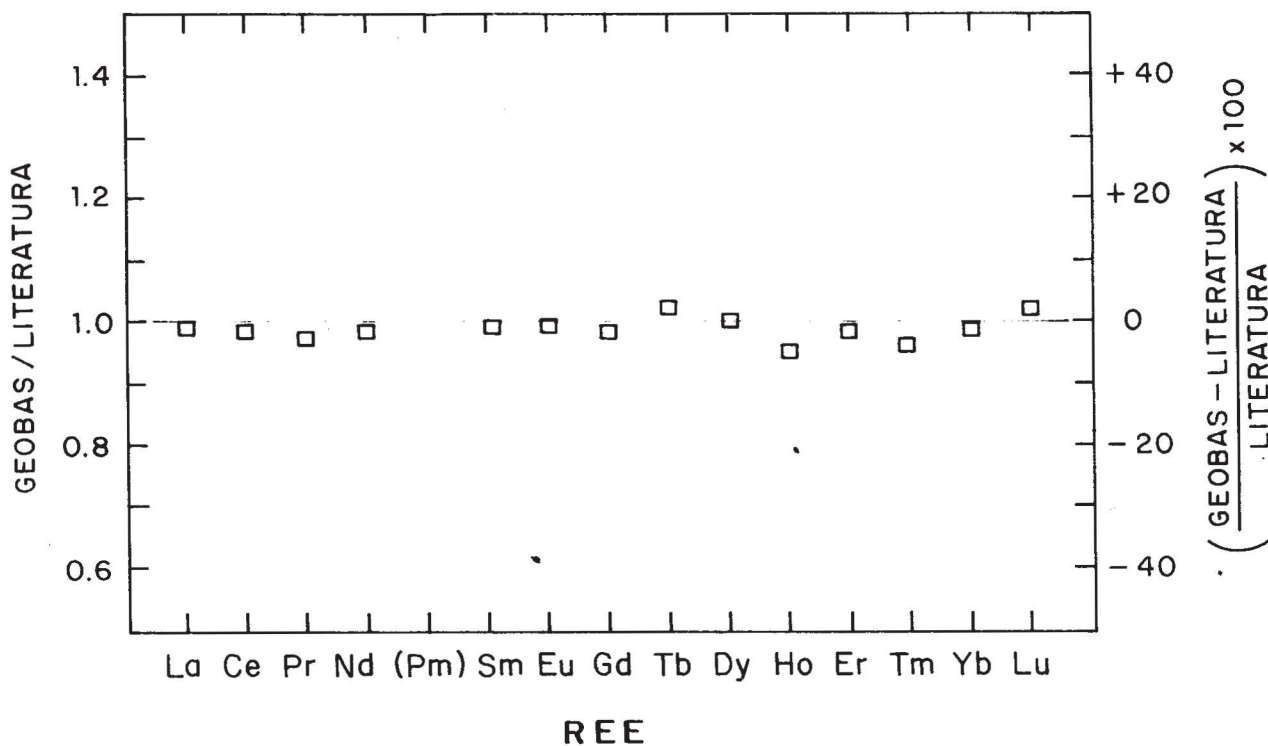


Fig. 4. Gráfica de comparación GEOBAS/LITERATURA de contenidos de REE en el basalto BCR-1. En la parte derecha de la figura, el eje Y representa la desviación porcentual de GEOBAS con respecto a la LITERATURA.

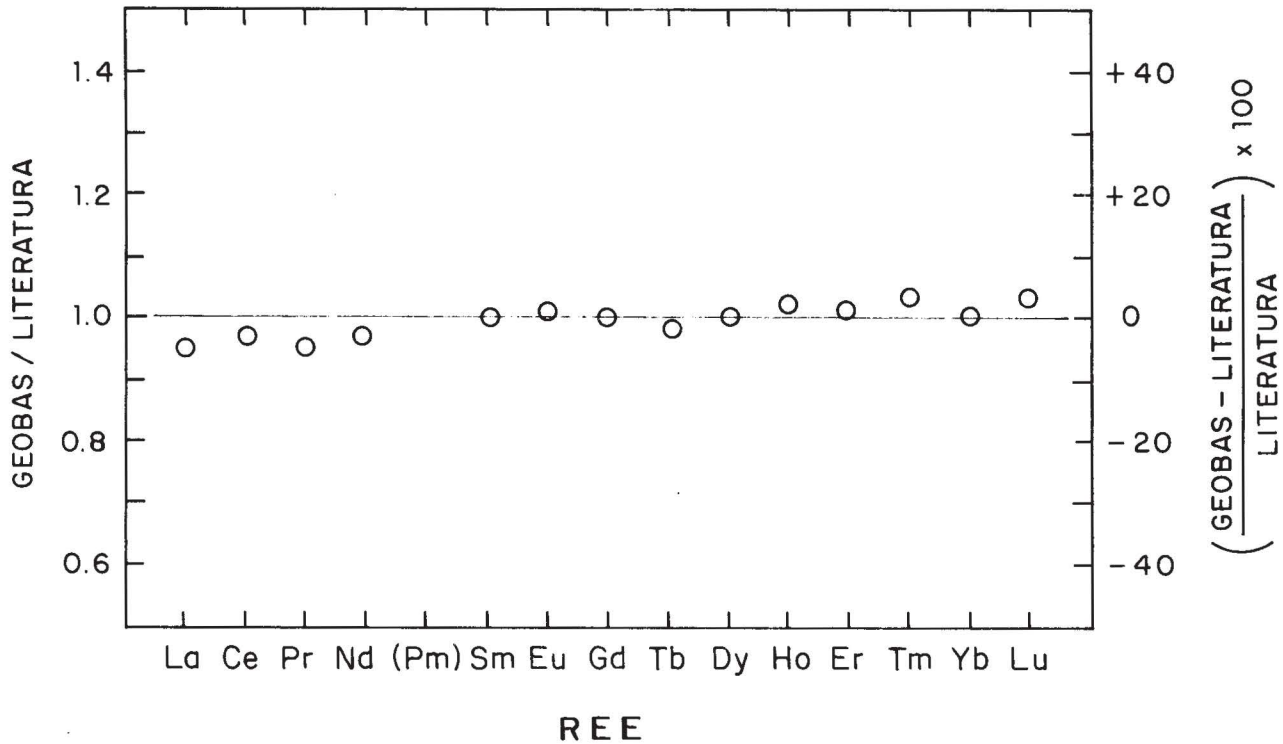


Fig. 5. Gráfica de comparación GEOBAS/LITERATURA de contenidos de REE en el basalto BHVO-1. En la parte derecha de la figura, el eje Y representa la desviación porcentual de GEOBAS con respecto a la LITERATURA.

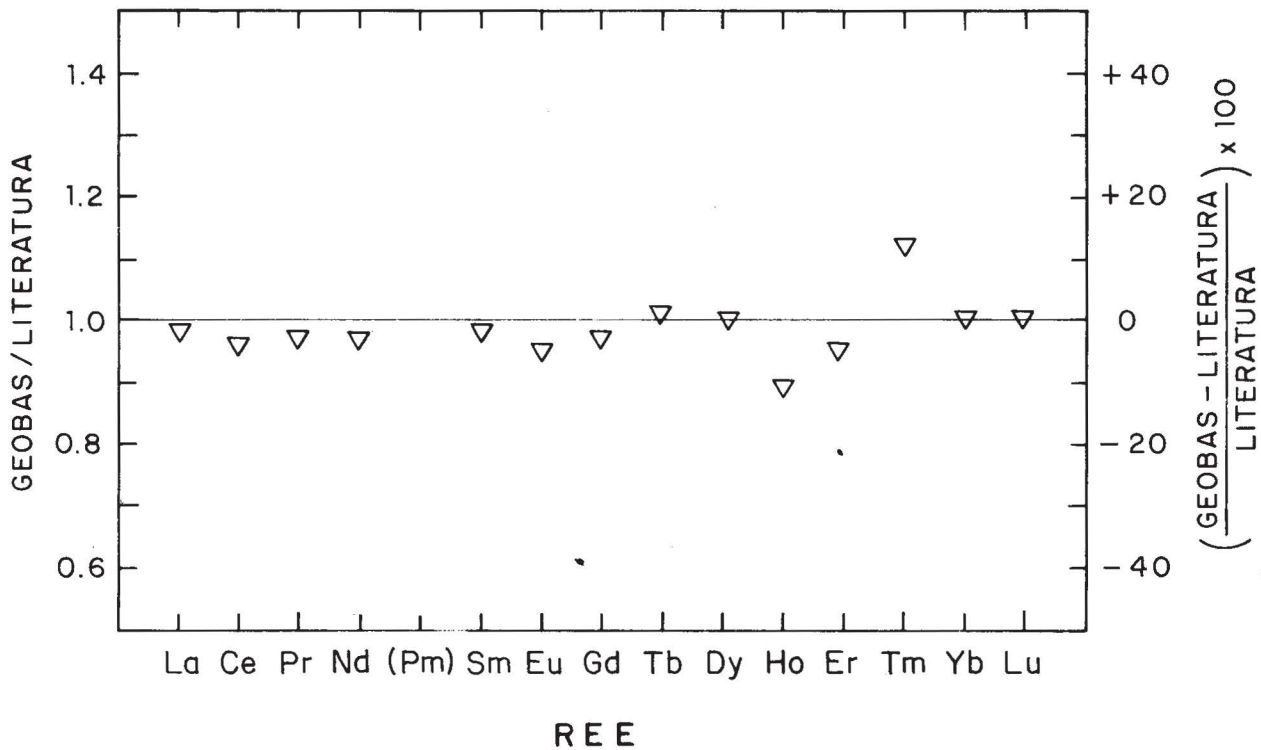


Fig. 6. Gráfica de comparación GEOBAS/LITERATURA de contenidos de REE en la lutita SCo-1. En la parte derecha de la figura, el eje Y representa la desviación porcentual de GEOBAS con respecto a la LITERATURA.

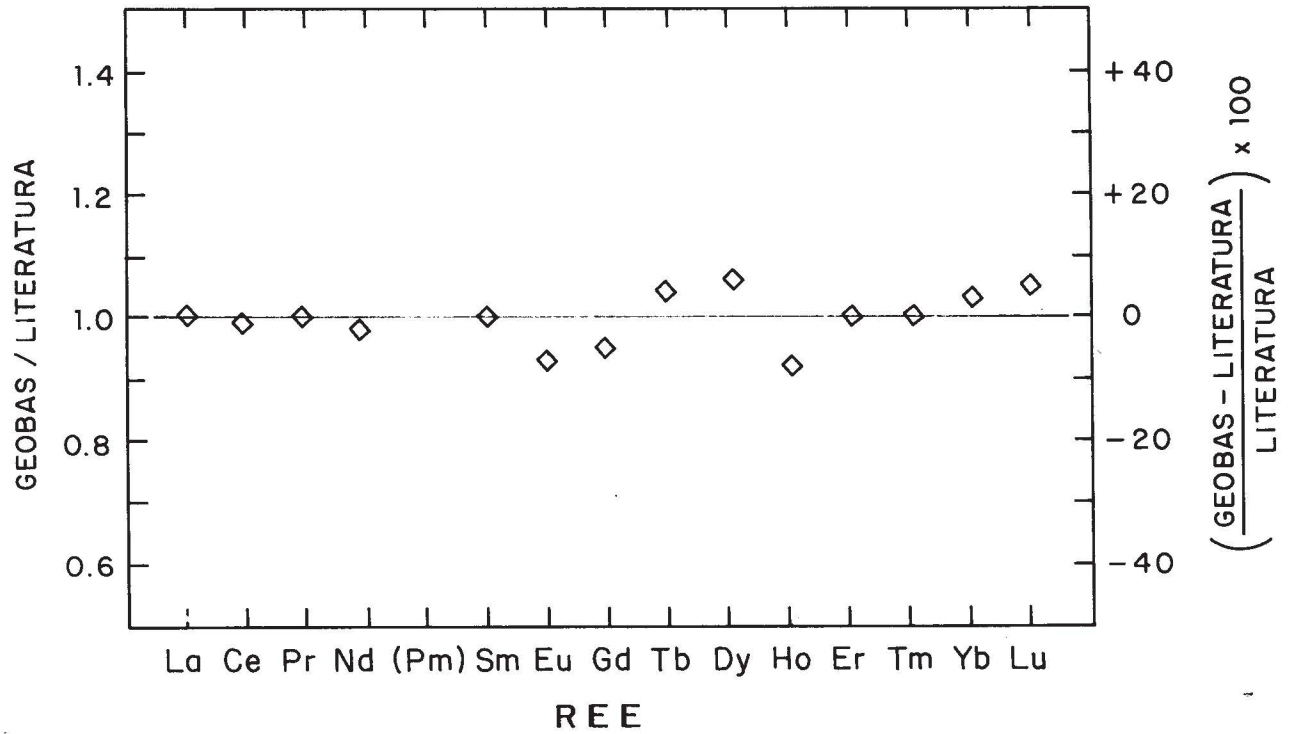


Fig. 7. Gráfica de comparación GEOBAS/LITERATURA de contenidos de REE en la cuarzo-latita QLO-1. En la parte derecha de la figura, el eje Y representa la desviación porcentual de GEOBAS con respecto a la LITERATURA.

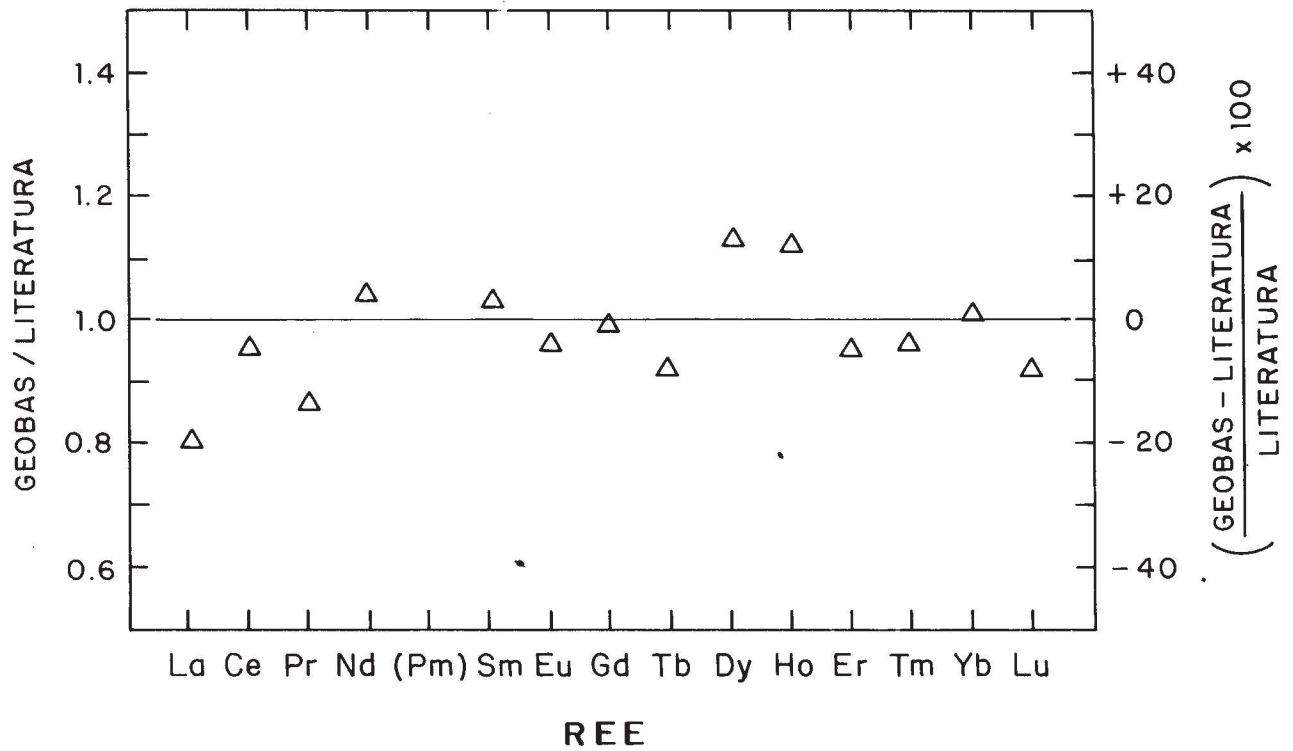


Fig. 8. Gráfica de comparación GEOBAS/LITERATURA de contenidos de REE en el basalto BIR-1. En la parte derecha de la figura, el eje Y representa la desviación porcentual de GEOBAS con respecto a la LITERATURA.

(> 10 datos/elemento), se pueden considerar como estimadores del contenido de los REE con un relativamente alto grado de confianza, de acuerdo con las reglas propuestas por Dybczynski (1980):

1. La incertidumbre relativa de la media es menor al 20%.
2. La desviación estándar es menor al 25%.
3. En la mayoría de los casos, el número de laboratorios involucrados en el cálculo de la media es al menos cinco.
4. No existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos por diferentes métodos analíticos (<20%).
5. Los datos del análisis estadístico inicial utilizados en la determinación de la media fueron obtenidos al menos por dos técnicas analíticas diferentes.

Finalmente, y aunque la rutina estadística debe de ser ampliada sustancialmente, es posible utilizar los resultados de esta compilación, como material de comparación en el proceso de calibración del sistema HPLC, junto a las compilaciones estadísticas reportadas por otros autores. Esto es posible ya que el sistema GEOBAS proporciona información completa sobre número de datos utilizados en la compilación, metodología analítica, la media calculada, el cálculo de desviación estándar, el porcentaje de desviación estándar y el método utilizado para eliminar datos desviados, información escasa en muchas compilaciones de IGRS (en especial para elementos traza).

### CONCLUSIONES

Los valores de media y los intervalos de porcentaje de desviación estándar que genera GEOBAS son en general comparables a los que se reportan en trabajos previos, salvo en algunos casos con una baja cantidad de datos capturados (p.ej. Ho en BIR-1).

Es recomendable el uso de la mediana para los casos en que exista un número bajo de datos compilados (<10). Esta práctica puede ser paulatinamente abandonada, en la medida en que avance la captura de datos.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación Alexander von Humboldt (Alemania) por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto. Este agradecimiento se hace extensivo al Sr. A. Patiño por la elaboración de las figuras. Por otro lado, las críticas constructivas de los tres árbitros y de los editores de este número especial dieron lugar a una mejoría sustancial de este trabajo.

### BIBLIOGRAFIA

- ABBEY, S., 1977. "Standards Samples": How "standard" are they? *Geostand. Newslett.*, 1, 39-45.
- ABBEY, S., 1992. Evaluation and application of reference materials for the analysis of rocks and minerals. *Chem. Geol.*, 95, 123-130.
- ANDO, A., H. KURASAWA, T. OHMORI y E. TAKEDA, 1974. Compilation of data on the GSJ geochemical reference samples JG-1 Granodiorite and JB-1 Basalt. *Geochem. J.*, 8, 175-192.
- ANDO, A., H. KAMIOKA, S. TERASHIMA y S. ITOH, 1989. 1988 values for GSJ rock reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. J.*, 23, 143-148.
- CHRISTIE, O.H.J. y K.H. ALFSEN, 1977. Data transformation as a mean to obtain reliable consensus values for reference materials. *Geostand. Newslett.*, 1, 123-130.
- DYBCZYNSKI, R., 1980. Comparison of the effectiveness of various procedures for the rejection of outlying results and assigning consensus values in interlaboratory programs involving determination of trace elements or radionuclides. *Anal. Chim. Acta*, 117, 53-70.
- FAURE, G., 1986. Principles of Isotope Geology. 2nd Edition, John Wiley, New York, 589 p.
- GLADNEY, E.S. y I. ROELANDTS, 1988a. 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BIR-1, DNC-1 and W-2. *Geostand. Newslett.*, 12, 63-118.
- GLADNEY, E.S. y I. ROELANDTS, 1988b. 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BHVO-1, MAG-1, QLO-1, RGM-1, SCo-1, SDC-1, SGR-1 and STM-1. *Geostand. Newslett.*, 12, 253-362.
- GLADNEY, E.S., E.A. JONES, E.J. NICKELL y I. ROELANDTS, 1990. 1988 compilation data for USGS Basalt BCR-1. *Geostand. Newslett.*, 14, 209-359.
- GOVINDARAJU, K. y I. ROELANDTS, 1988. Compilation report (1966-1987) on trace elements in five CRPG geochemical reference samples: Basalt BR; Granites, GA and GH; Micas, Biotite Mica-Fe and Phlogopite Mica-Mg. *Geostand. Newslett.*, 12, 119-203.
- HENDERSON, P., 1983. Rare Earth Element Geochemistry. Developments in Geochemistry, 2. Elsevier, Amsterdam.

- KANE, J.S., 1991. Derivation of recommended values: an opinion. *Geostand. Newslett.*, 15, 13-21.
- LISTER, B., 1982. Evaluation of analytical data: A practical guide for geoanalysts. *Geostand. Newslett.*, 6, 175-205.
- ROCHE, H. DE LA y K. GOVINDARAJU, 1971. Rapport sur un minerai d'aluminium bauxite BX-N et sur un réfractaire silico-aluminex disthène DT-N proposés como étalons analytiques. *Soc. Franç. Céram. Bull.*, 90, 3-19.
- STEELE, T.W., J. LEVIN y I. COPELOWITZ, 1975. The preparation and certification of a reference sample of a precious-metal ore. *National Institute for Metallurgy*, Randburg 2125, Rep. of South Africa, Report No. 1696, 50 p.
- STOCH, H., T.W. STEELE y I. COPELOWITZ, 1976. The establishment of preferred values for a series of rare-earth samples. *National Institute for Metallurgy*, Randburg 2125, Rep. of South Africa, Report No. 1807, 35 p.
- STOCH, H. y T.W. STEELE, 1978. Analyses, by several laboratories, of three ferromanganese slags. *National Institute for Metallurgy*, Randburg 2125, Rep. of South Africa, Report No. 1965, 34 p.
- VELASCO, F. y S.P. VERMA, 1991. GEOBAS: Sistema de compilación y análisis estadístico para Muestras Internacionales de Referencia Geoquímica. En: S.P. VERMA, J.A. RAMIREZ F., C.O. RODRIGUEZ DE B., J.M. BARBARIN C., G. IZQUIERDO M., M.A. ARMIENTA H. y D.J. TERRELL (Eds.) *Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares*, 6, 11-16.
- VERMA, S.P., 1989. Analytical techniques for the Rare-Earth Elements in geological samples. *Proc. Symp. Geochem., Chem. Phys. Min.*, Bangalore, 27 July, 1989, 33-38 (resumen extenso).
- VERMA, S.P., 1991a. Determination of thirteen Rare-Earth Elements by High-Performance Liquid Chromatography in thirty and of K, Rb, Cs, Sr and Ba by Isotope Dilution Mass Spectrometry in eighteen International Geochemical Reference Samples. *Geostand. Newslett.*, 15, 129-134.
- VERMA, S.P., 1991b. Usefulness of Liquid Chromatography for determination of thirteen Rare Earth Elements in rocks and minerals. *Lanthan. Actin. Res.*, 3, 237-257.
- VERMA, S.P., T. BESCH, M. GUEVARA y SCHULZ DOBRICH, 1991. Determinación de elementos traza y elementos mayores en estándares geoquímicos internacionales de referencia por fluorescencia de rayos-X. En: S.P. VERMA, J.A. RAMIREZ F., C.O. RODRIGUEZ DE B., J.M. BARBARIN C., G. IZQUIERDO M., M.A. ARMIENTA H. y D.J. TERRELL (Eds.) *Actas Fac. Ciencias Tierra UANL Linares*, 6, 17-21.
- VERMA, S.P., T. BESCH, M. GUEVARA y B. SCHULZ-DOBRICH, 1992. Determination of twelve trace elements in twenty-seven and ten major elements in twenty-three Geochemical Reference Samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostand. Newslett.*, 16, 301-309.
- VERMA, S.P., M. GUEVARA, T. BESCH y B. SCHULZ DOBRICH, 1993. Elementos traza y mayores en muestras internacionales de referencia geoquímica por fluorescencia de rayos-X. *Geoffs. Int., Número Especial sobre Geoquímica en México* (Eds. S. P. VERMA, C.O. RODRIGUEZ DE BARBARIN y J. A. RAMIREZ F.), 32, (este número).
- YOSHIDA, K. y H. HARAGUCHI, 1984. Determination of Rare Earth Elements by Liquid Chromatography/Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, 56, 2580-2585.

---

**Fernando Velasco**

Facultad de Ciencias de la Tierra, U.A.N.L., Apdo. Postal 104, Linares, N.L. 67700, México

**Surendra P. Verma**

Depto. de Geotermia, Div. Fuentes de Energía, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Apdo. Postal 475, Cuernavaca, Mor. 62000, México